

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-37457

(P2001-37457A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマト* (参考)
A 2 3 L 3/3436		A 2 3 L 3/3436	4 B 0 2 1
B 0 1 J 20/04		B 0 1 J 20/04	A 4 G 0 6 6

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-212749

(22) 出願日 平成11年7月27日 (1999.7.27)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 若林 英親

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

Fターム(参考) 4B021 LA24 MC04 MK02 MK03 MK08

MP08 MQ05

4G066 AA02B AA02D AA06D AA10D

AA43D AA47A AA61C AA64C

AA70C AA70D AC13D AC23D

BA12 CA37 DA03 EA07 FA18

FA37

(54) 【発明の名称】 脱酸素剤

(57) 【要約】

【課題】 水分の存在に無関係に、低湿度雰囲気下でも酸素吸収活性を有し、異臭の発生もなく、金属探知機にも検知されない安価で実用的な脱酸素剤の提供。

【解決手段】 マグネシウム化合物を担体に担持後、還元することにより得られる活性化マグネシウムを主剤とする脱酸素剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】担体及び担体に担持された活性化マグネシウムからなる脱酸素剤組成物。

【請求項 2】担体に担持された活性化マグネシウムを主剤とし、水分供与体を助剤とする脱酸素剤組成物。

【請求項 3】活性化マグネシウムが、マグネシウム化合物を担体に担持後、還元又は分解したものであることを特徴とする請求項 1～2 記載の脱酸素剤組成物。

【請求項 4】活性化マグネシウムの担持率が、5～90 重量%であることを特徴とする請求項 1～2 記載の脱酸素剤組成物。

【請求項 5】磁性体を実質的に含まない請求項 1～2 記載の脱酸素剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、担体に担持された活性化マグネシウム金属を主剤とする脱酸素剤に関する。詳しくは、金属探知機に検知されない脱酸素剤又は低湿度雰囲気下でも酸素吸収活性を有する脱酸素剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、密閉包装体中で物品を保存する方法として、種々の脱酸素剤を用いる保存方法が開発され、安価で確実な保存方法として注目されている。そして、これまでに種々の有機系及び無機系主剤の脱酸素剤が知られている。例えば、無機系主剤として鉄粉などの金属粉、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜二チオン酸塩、チオ硫酸塩などを用いたもの、有機系主剤としてレーアスコルビン酸、エルソルビン酸及びそれらの塩、グルコースなどの還元性糖類、カテコール、ピロガロールなどの還元性多価フェノール類、エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類を用いたものがあげられる。

【0003】しかし、これら従来の脱酸素剤は、無機系、有機系問わず、いずれも機能発現に水もしくは水分が共存することが必須であるために乾燥食品、医薬品、金属製品などの極めて共存水分の低い低湿度雰囲気下で保存する必要がある物品には適用できなかった。

【0004】更に、代表的な無機系主剤の鉄粉系脱酸素剤では、金属探知機に感応するため、食品などの物品と同封した状態で金属検査が出来ない。無機系主剤の内、亜硫酸塩などの含硫黄化合物系脱酸素剤では、硫黄臭が発生し開封時に不快感を感じ、食品の風味を損なうなどの悪影響が懸念される問題があった。また、有機系主剤の脱酸素剤は、多くの場合、主剤原料が高価である。

【0005】本発明者は、脱酸素機能の発現に水もしくは水分の存在が特に必須条件でなく、実用的な脱酸素機能の発現に促進物質が必要でなく、臭気のない脱酸素剤として、担体に担持した活性化したマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅などの遷移金属を主剤とし

た脱酸素剤を見出し、特開平 8-38883、特開平 8-38884 に開示した。本発明者は、安全性が高く、金属探知機に検知されず、低湿度雰囲気にも適用できる、安価で実用的な脱酸素能力を有する脱酸素剤について、さらに検討を進めた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、実用的な脱酸素能力を有し、金属探知機に検知されず、しかも低湿度雰囲気にも適用できる、安価で安全性の高い脱酸素剤を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の課題を解決する方法を検討した結果、担体に担持した活性化マグネシウムを主剤とする脱酸素剤を見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、主剤として安価なマグネシウム化合物を担体に担持後、還元処理し、活性化処理することによって実用的な脱酸素機能の発現に水分の存在が特に必須条件でなく、従来の脱酸素剤が機能できない低湿度雰囲気下でも酸素吸収活性を示し、実用的な脱酸素能力を得るのに促進物質も不要で、臭気や異臭の発生もなく、しかも金属探知機に検知されなく安価で安全性の高いことを特徴とする脱酸素剤に関する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、活性化マグネシウムとは、担体に担持されたマグネシウム化合物を還元してなるものである。活性化マグネシウムは、担体に担持されていることが重要である。即ち、主剤原料のマグネシウム化合物を単に活性化したものや金属マグネシウムを単に担体と混合したものでは、実用的な脱酸素能力を得ることはできない。ここで実用的な脱酸素能力とは、活性化マグネシウム主剤 1g 当たり 100ml O<sub>2</sub> / g 以上の酸素吸収を行う能力のことである。

【0009】本発明においては、担体に担持された活性化マグネシウムを主剤とする。主剤とは、酸素と反応してこれを吸収する成分のことである。本発明では、主剤のみでも酸素吸収を行うが、必要に応じて助剤をこれに組み合わせる。助剤としては、安全性に問題がなく、金属探知機に検知されないなど本発明の目的を阻害しないものを添加することができる。好ましい助剤としては、水もしくは水分供与体を挙げるることができる。

【0010】本発明で用いられる活性化マグネシウムは、マグネシウムの無機塩、有機塩等のマグネシウム化合物を担体に担持後、加熱還元または分解還元などの還元処理をしたものである。この一連の操作によって、酸素吸収反応に対して活性化したマグネシウムが得られる。マグネシウムの無機塩化合物としては、例えば、マグネシウムの硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、炭酸塩などが用いられる。また、マグネシウムの有機塩化合物としては、例えば、その蟻酸塩、酢酸塩、蓚酸塩などが用いられる。

【0011】本発明において用いられる担体には、天然物もしくは合成物に特に限定されなく、例えば、活性炭、珪藻土、粘土、ゼオライト、セライト、酸性白土、アルミナ、シリカ、チタニア及びその他の金属酸化物を使用できる。好ましくは、珪藻土、ゼオライト、酸性白土である。これらの担体に、上記マグネシウム化合物を常法の含浸法、共沈法などの公知の方法によって担持させる。

【0012】特に、本発明の脱酸素剤組成物は、磁性体を実質的に含まない場合に、金属探知機に検知されない脱酸素剤組成物になるので、好ましい。そのために、磁性体を実質的に含まない担体を使用することが好ましい。

【0013】担体に担持させるマグネシウム化合物の量は、活性化マグネシウムの担持率が5～90重量%であるようにする。活性化に要する時間、活性効率から30～80重量%が好ましい。活性化マグネシウムの担持率は、マグネシウム量（マグネシウム元素換算値）と担体量（乾燥状態換算値）の合計に対するマグネシウム量の重量%で表される。

【0014】本発明におけるマグネシウムの活性化処理方法としては、ホルマリン、蟻酸などの還元性化合物による化学還元法や一酸化炭素、水素などの還元性ガスによる接触還元法等の還元方法があげられる。また、蟻酸マグネシウム等の分解性マグネシウム化合物を、不活性ガス中、又は、一酸化炭素、水素などの還元性ガス中で加熱分解する分解方法も用いられる。

【0015】本発明におけるマグネシウムの活性化処理条件については、担持されるマグネシウム化合物の還元性もしくは分解性、またその担持量、処理方法などにより異なり一義的には決められないが、接触還元方法では通常、還元雰囲気温度100℃～800℃で10分～10時間、特に200℃～600℃で30分～6時間の条件が好適に用いられる。

【0016】活性化する際のマグネシウム化合物の担持された担体の形態としては、粒状または粉末のいずれの形態で活性化しても良いし、また、加圧成型、押し出し成型などの通常の成型法によって成型してから活性化しても良い。

【0017】活性化処理して得られたマグネシウム金属からなる脱酸素剤主剤は、空気中では非常に酸化されやすいので、保管する際には、酸素バリア性の高い容器に収納される。本発明の脱酸素剤主剤のみ又は脱酸素剤主剤と助剤からなる脱酸素剤組成物は、保存する対象物品に応じて、例えば、適度の通気性を有する小袋に充填して小袋入り脱酸素剤包装体として用いられる。この小袋入り脱酸素剤包装体を保存物品と共に酸素・湿分バリア性の高い材料、例えば、KOP/ポリエチレン、KON/ポリエチレン、A1/ポリエチレン、PET/A1/ポリエチレンなどのガスバリア性包装袋に密封し

て用いられる。本発明の脱酸素剤主剤は、水分を共存させた条件で速やかに多量の酸素吸収を行うが、共存させない条件でも、実用的な酸素吸収を行うことができる。

【0018】本発明の脱酸素剤主剤のみ又は脱酸素剤主剤と助剤からなる脱酸素剤組成物を充填・包装した小袋入り脱酸素剤と水または水分を共存させる場合、保存する物品の水分活性、保存量の条件によっていくつかの方法がある。その一つは、保存する物品の水分活性値が

0.6以上で保存する物品量が脱酸素剤に対して過剰量にある場合には、この乾燥状態にある小袋入り脱酸素剤が物品の性状に悪影響を及ぼす恐れが事実上ないのでこの小袋入り脱酸素剤をそのまま用いることができる。しかし、水分活性値が0.6未満の乾燥した物品を保存する場合には、本発明の小袋入り脱酸素剤が脱酸素機能以外に除湿機能をも有するため物品から水分を奪い品性を変化させる場合がある。このような場合には、活性化マグネシウムが担持されている担体に直接、適量の水もしくは調湿液を添加するか、又は、この担体とは別に水分供給体として、適量の水もしくは調湿液を含浸させた含水性の多孔質体を用いて、物品の保存条件に対応した条件下で水分または湿気を共存させる。

【0019】また、特に水分活性値が0.4未満の物品で40%RH未満の乾燥条件で保存する場合には、乾燥条件に応じて低湿度用の調湿液を用いたりするが、より乾燥条件が好ましい場合には、調湿液、水分を特に共存させることなく乾燥状態にある小袋状の脱酸素剤をそのまま用いることができる。その一例として、例えば、30%RH以下の特に低い湿度雰囲気で保存する必要がある乾燥食品、医薬品、金属製品などの乾燥系物品では、水分や調湿液を用いずに物品と上記の小袋入り脱酸素剤をそのまま、A1/ポリエチレン積層包装袋に密封して用いられる。特に、低水分物品を保存する場合又は乾燥した雰囲気中で保存する場合、吸水性の固体を担体として使用することが好ましい。吸水性の固体は、乾燥状態にある前記した多孔質固体を使用することができる。

【0020】本発明で用いられる水分供給体としては、含水機能を有する物質であれば特に制限はなく、マグネシウム化合物を担持した担体そのものを利用しても良いし、別に無機性の多孔質担体や各種の吸水性樹脂、親水性樹脂、不織布、紙、綿などの有機性の含水性物質を助剤として用いても良い。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

【0022】実施例1

硫酸マグネシウム・7水和物114.09gを60℃の水550mlに溶解し、これにゼオライト20gを入れ攪拌混合する。次に、無水炭酸ナトリウム53.96gを水200mlに溶解した水溶液を滴下し、そのまま1時間30分攪拌した。終了後、不溶物を濾取し、濾液が中性になるまで水で洗浄してから110℃で乾燥し、乾

乾燥粉末を得た。この乾燥粉末 3.9 g を採取し、磁器製ボートに入れて窒素気流中で 200℃、30 分間予備加熱後、水素気流中で 450℃、3 時間還元し、還元終了後、窒素を通じて室温に冷却して脱酸素剤主剤を得た。得られた脱酸素剤主剤には、マグネシウムが 36 重量%含まれており、マグネシウム以外の成分はほとんどがゼオライトであった。

【0023】窒素雰囲気グローブボックス中で前記主剤 2.0 g を有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に充填・包装して脱酸素剤包装体を得た。この脱酸素剤包装体 1 個をグローブボックスより外に取り出し、水分供与体として珪藻土 1 g を 300 kg/m<sup>2</sup>、3 分の条件で成型した直径 12 mm の圧密成型体に飽和食塩水を 1 g ずつ含浸させた錠剤 2 個及び湿度 75%RH の空気 1500 ml と共に、ポリ塩化ビニリデンコートナイロン／ポリエチレン積層フィルムからなる包装袋に密封し、これを 25℃で保存し、10 時間、30 時間、50 時間後の袋内空間の酸素濃度及び湿度を分析した。その結果を表 1 に示した。

#### 【0024】実施例 2

実施例 1 で得られた脱酸素剤主剤 2.0 g に助剤として水 2.0 g を含浸させ、これを有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に充填・包装して脱酸素剤包装体を得

た。この脱酸素剤包装体を湿度 75%RH の空気 1500 ml と共に、ナイロン／ポリ塩化ビニリデン／ポリエチレン積層フィルムからなる包装袋に密封した以外は実施例 1 と全く同じ操作を行った。その結果を表 1 に示した。

#### 【0025】実施例 3

実施例 1 で得られた脱酸素剤主剤 0.51 g を、穿孔した PET／ポリエチレン積層フィルムを用い、充填・包装して脱酸素剤包装体を得た。水分供与体を用いないで、湿度 40%RH の空気 250 ml と共に、PET／アルミ箔／ポリエチレン積層フィルムからなる包装袋に密封した以外は実施例 1 と全く同じ操作を行った。その結果を表 1 に示した。

#### 【0026】比較例 1

実施例 1 においてゼオライト担体を用いなかった以外は全く同じく反応、後処理を行い、乾燥粉末を得た。この乾燥粉末とゼオライト 20 g をポリエチレンの袋の中で均一に混合し、実施例 1 と全く同じく加熱還元した後、有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に充填・包装して脱酸素剤包装体を得、包装袋に密封し、経時的に酸素濃度・湿度分析を行った。その結果を表 1 に示した。

#### 【0027】

【表 1】

No.	仕込み経過時間 (時間)	酸素吸収量 (ml/主剤 1 g)	袋内湿度 (%RH)
実施例 1	10	200	77
	30	250	76
	50	287	76
実施例 2	10	205	92
	30	257	92
	50	292	91
実施例 3	10	110	1
	30	162	1
	50	170	1
比較例 1	10	11	91
	30	18	91
	50	20	92

【0028】表 1 から、本発明の活性化マグネシウム担持担体からなる脱酸素剤主剤は、水分の存在下及び不存在下において、実用的な酸素吸収活性を有し、担体に担持させないで還元処理したマグネシウムよりも高活性な脱酸素剤であることが分かる。

#### 【0029】実施例 4～6

脱酸素剤主剤の担体としてゼオライトの代わりに、珪藻土、チタニア又は活性炭を用いた以外は、実施例 1 と全く同じく脱酸素剤主剤を調製し、その 1 g 及び水分供与体として水 2.0 g を含浸させた粒状ゼオライト 2.0

g を有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に充填・包装して脱酸素剤包装体を得た。この脱酸素剤包装体 1 個を蒸し饅頭 10 個及び 92%RH の空気 500 ml と共に、ポリ塩化ビニリデンコートナイロン／ポリエチレン積層フィルムからなる包装袋に密封した以外は実施例 1 と全く同じ操作を行った。50 時間後の結果を表 2 に示した。

#### 【0030】

【表 2】

	主剤の担体	袋内酸素濃度 (%)	袋内湿度 (初発 92%RH)	内容物の風味
実施例 4	珪藻土	0.1 未満	93	良好
実施例 5	チタニア	0.1 未満	92	良好
実施例 6	活性炭	0.1 未満	92	良好

## 【0031】実施例 7~9

脱酸素剤主剤の担体として、ゼオライト、珪藻土又は酸性白土活性を用い、水分供与体を用いた以外は、実施例 1 と全く同じく脱酸素剤主剤を調製し、その 2.0 g を有孔ポリエチレンでラミネートした紙小袋に充填・包装して脱酸素剤包装体を得た。この脱酸素剤包装体 1 個を

ビーナツ 100 g 及び 40%RH の空気 500 ml と共に、ナイロン/SiO<sub>x</sub> 蒸着 PET/ポリエチレン積層フィルムからなる包装袋に密封した以外は実施例 1 と全く同じ操作を行った。50 時間後の結果を表 3 に示した。

## 【0032】

【表 3】

	主剤の担体	袋内酸素濃度 (%)	袋内湿度 (初発 40%RH)	内容物の風味
実施例 7	ゼオライト	0.1 未満	7	良好
実施例 8	珪藻土	0.1 未満	8	良好
実施例 9	酸性白土	0.1 未満	8	良好

## 【0033】実施例 10~13

硫酸マグネシウム・7 水和物 12.33 g を 60℃ の水 60 ml に溶解し、これに様々な量の酸性白土を入れ攪拌した。これに無水炭酸ナトリウム 10.6 g を水 50 ml に溶かした水溶液を滴下した。滴下終了後そのまま 2 時間攪拌した。攪拌後、不溶物を濾別し濾液が中性になるまで洗浄し、110℃ で乾燥し、乾燥粉末を得た。この乾燥粉末を実施例 1 と同様に加熱還元し、脱酸素剤

主剤を得た。得られた脱酸素剤主剤には、マグネシウムが 5、20、60 又は 90 重量%含まれており、その他の成分はほとんどがゼオライトであった。以下、実施例 1 と同様の操作を行った。50 時間後の結果を表 4 に示した。

## 【0034】

【表 4】

	Mg 担持率 (wt%)	酸素吸収量 (ml/主剤 1g)	袋内湿度 (初発 92%RH)
実施例 10	5	182	92
実施例 11	20	212	92
実施例 12	60	480	92
実施例 13	90	220	92

## 【0035】実施例 14~16

酸性白土の量を変えた他は実施例 10~13 と同様に加熱還元し、脱酸素剤主剤を得た。得られた脱酸素剤主剤には、マグネシウムが 36、60 又は 80 重量%含まれており、その他の成分はほとんどがゼオライトであつ

た。以下、実施例 1 と同様の操作を行った。50 時間後の結果を表 5 に示した。

## 【0036】

【表 5】

	Mg 担持率 (wt%)	酸素吸収量 (ml/主剤 1g)	袋内湿度 (初発 40%RH)
実施例 14	36	191	8
実施例 15	60	197	8
実施例 16	80	113	8

## 【0037】実施例 17

金属探知機に感応しない酸洗処理した珪藻土を用い、実施例 1 と同じく還元処理し、還元品 2.0 g を紙/有孔ポリエチレン小袋に充填した。この小袋と和菓子ウイロウ 100 g、湿度 95%RH の空気 500 ml とを延伸ポリプロピレン/ポリ塩化ビニリデン/ポリエチレン積層フィルムからなる包装袋に密封し、食品包装体を得

た。この食品包装体を予め鉄球 0.8 mm φ の鉄球のテストピースは検知するが鉄球 0.7 mm φ は検知しないように調整した市販の金属探知機（アンリツ（株）製 KD801A）を通過させたが金属検知反応は見られなかった。検査後は、10℃ に保存し、経時的に酸素濃度・湿度分析を行った。その結果、序々に酸素濃度が減少し 20 時間後には、0.1% 未満になった。その間、袋内

の湿度は、94～96%RHで殆ど変化は見られなかった。また、2週間後、開封したところウイロウの色、風味は良好であった。

#### 【0038】実施例18

実施例1で作製した脱酸素剤主剤2.0gを充填した紙／有孔ポリエチレン積層系からなる小袋状の脱酸素剤包装体と玉露抹茶50g、湿度20%RHの空気250mlをPET／アルミ箔／ポリエチレン包装袋に密封し、25℃で保存した。保存開始一ヶ月後に開封したところ、異臭は無く、保存品の外観に異常は無かった。

#### 【0039】比較例2

実施例18で用いた脱酸素剤包装体の代わりに、鉄粉0.5g、塩化ナトリウム0.5g及び活性炭1.0gを良く混合し紙／有孔ポリエチレン小袋に充填した脱酸

素剤包装体を用いた以外は、実施例18と同じく行い、評価した。保存開始一ヶ月後に開封したところ、保存品の一部に変色が見られ、風味がやや低下した。

【0040】以上から明らかなように、本発明の脱酸素剤は、従来の鉄粉系脱酸素剤が機能できないような低湿度雰囲気でも実用的な酸素吸収活性を有し、錆臭のような異臭も発生せず、乾燥条件を維持して乾燥物品をも良好に保存できる。

#### 【0041】

10 【発明の効果】本発明の脱酸素剤は、従来の脱酸素剤が機能しなかった低湿度雰囲気下でも実用的な酸素吸収能力を有し、異臭の発生もなく、金属探知機にも検知されない安価で実用的な脱酸素剤である。